

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique .  
Université Ahmed Draïa Adrar Faculté  
des Sciences et de la Technologie Département des sciences de la matière



Mémoire de Fin d'Etude Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

**MASTER ACADEMIQUE** (*Chimie de l'environnement*)

Modification de la structure chimique d'un matériau adsorbant au moyen de l'oxydation par l'acide nitrique. Application à l'adsorption en solution aqueuse.

Soutenu le 15 /06/2021

Présenté par : **MOUSSAOUI KHADIDJA**

Qualité	Nom et Prénoms	Grade	Etb d'origin
Président	Mell CHERGUI Yamina	M.C.B	Univ. Adrar
Examineur	Mell Gaffour Hafida	M.A.A	Univ. Adrar
Rapporteur	Mr LAKSACI Hamza	M.C.B	Univ. Adrar

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie ALLAH le tout puissant qui a guidé mes pas vers le savoir et qui m'a donné la force de concevoir cet humble travail jusqu'à la fin. comme remercier mon encadreur, Dr LAKSACI HAMZA Maître de Conférences classe B à l'Université d'Adrar pour toute la diligence qu'il m'a consentis tout au long de l'élaboration de ce mémoire par ses encouragements et ses précieux conseils.

Nous demandons à Dieu Tout-Puissant de corriger son erreur et d'atteindre son objectif, alors que Dieu le récompense en notre nom

Je tiens également à remercier tous les professeurs pour leurs efforts, leurs informations et leurs précieux conseils tout au long de cette période d'étude, en particulier Dr GAATOUR Hafida.

Je tiens à remercier ma maman et mon papa, toute la famille pour m'avoir soutenu tout le temps. Je remercie également tous les amis et professeurs respectés qui m'ont appris de nombreuses approches de la vie.

Enfin, je tiens également à remercier tous les amis du Laboratoire Chimie et Environnement pour leurs efforts et leurs précieuses informations, et en particulier BOUKHETACHE Ishak. Et tous ceux qui ont contribué à ce travail de près ou de loin.



## *Dédicaces*

Dieu soit loué, qui a éclairé mon chemin et  
m'a aidé avec les biens les plus précieux de ce monde.  
La raison de mon existence dans cette vie était à ceux à qui je  
dois la vie, et pour eux j'ai des sentiments d'appréciation et de  
respect, ma chère mère et mon cher père, que Dieu prolonge  
leur  
vie et les préserve, si Dieu le veut  
A mes frères et frères, à mes épouses, mes sœurs,  
A mon encadreur Dr LAKSACI HAMZA et à toute ma  
famille et mes amis A tous les professeurs qui nous ont aidés.  
A tous, je dédie cet humble travail et je demande à Dieu Tout-  
Puissant de nous guider vers ce qui est bon

MOUSSAOUI.KH

## Liste des figure

---

### **Chapitre I:Etude bibliographique**

**Figure I.1.** Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

**Figure I. 2.** Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

**Figure I. 3:** Structure chimique du charbon actif, d'après Bansal et al.

**Figure I-4 :** Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.

**Figure I-5 :** Fonctionnalités de surface d'un carbone active

### **CHAPITRE II: Matériels et méthodes**

**Figure II. 06 :** Echantillon du charbon bru utilisé

**Figure II. 07 :** la acide nitrique à défiront concentration .

**Figure II .08 :** charbon active.

**Figure II .09 :** Schéma du dispositif expérimental de l'oxydation sous reflux

**Figure II. 10 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

**Figure II. 11:** Schéma d'analyse d'un spectromètre à transformée de Fourier

**Figure II.12 :**Les solution préparé.

**Figure II.13 :**schéma qui montre la agitation de échantillon avec les solution.

**Figure II. 14 :** schéma qui montre la filtration des solution.

**Figure II.15 :** doser la solution de NaOH par la solution de HCl

### **Chapitre III- Résultats et discussions**

Figure III. 16 : Spectre FTIR des différents échantillons.

## Liste des tableaux

---

**Tableau A.1** : sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.

**Tableau 2** : Teneur des fonctions de surface des échantillons (meq/g).

### **LISTE DES ABREVIATIONS**

CA :charbon actif

A :absorbance

B :Nombre d'onde( $\text{cm}^{-1}$ )

# **Sommair**

# Sommaire

<b>INTRODUCTION</b> .....	12
<b>GENERAL</b> .....	12
<b>CHAPITRE I</b> etude bibliographique .....	15
<b>I-1 GENERALITE DE L'ADSORPTION</b> : .....	5
<b>I-1-a :INTRODUCTION</b> : .....	5
<b>I-1-b :définition d'adsorption</b> .....	5
<b>I-1-b :type d'adsorption</b> .....	5
<b>I-1-b-1 Adsorption physique</b> : .....	5
<b>I-1-b-2 Adsorption chimique</b> : .....	5
<b>I-3-Mécanismes d'adsorption</b> : .....	5
<b>I-3-1: adsorption par liaison hydrogène</b> : .....	6
<b>I-3-2 adsorption par liaison ionique</b> : .....	6
<b>I.3.3 Adsorption par les forces de Van der Waal</b> : .....	6
<b>I-4:Paramètre affectant l'adsorption</b> : .....	6
<b>I-4-1 caractéristiques de la molécule</b> : .....	6
<b>I.5. Structure de l'adsorbant</b> : .....	7
<b>I-6 Modélisation d'adsorption</b> : .....	10
<b>I-7:Modèle de d'adsorption</b> .....	10
<b>I-8 généralité sur les charbon actif</b> : .....	12
<b>I-9:préparation de charbon actif</b> : .....	16
<b>I-10:principale application</b> : .....	16
<b>I-11 production et activation du charbon active</b> : .....	17
<b>I-12 caractéristique de charbon actif</b> : .....	18
<b>I-15 oxydation des charbon active</b> : .....	19
<b>I-16 Fonctions de surface</b> : .....	19
<b>Conclusion</b> : .....	20
<b>CHAPITRE II</b> matériels et méthode .....	21
<b>II-1INTRODUCTION</b> : .....	22
<b>II-2 Charbon utilisé</b> : .....	22
<b>II-3 Oxydation du charbon actif</b> : .....	22
<b>II-4 Préparation des échantillon</b> : .....	22
<b>II.4.1. Matériels</b> : .....	23

---

<b>II-4-2 Mode opératoire :</b> .....	29
<b>II-5 Analyse de la surface chimique :</b> .....	31
<b>II-5-1 Spectroscopie de FTIR :</b> .....	32
<b>II-5.2 Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm :</b> .....	34
II-5-2-a principe de la méthode de Boehm.....	35
II-5-2-b préparation des solutions.....	36
II-5-2-c mode opératoire.....	
<b>II-5 conclusion :</b> .....	38
<b>CHAPITRE III</b> .....	40
<b>III-1 introduction :</b> .....	41
<b>III-2 spectre FTIR :</b> .....	41
<b>III-3 dosage de Boehm :</b> .....	43
<b>Conclusion :</b> .....	52



---

## Résumé

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés solides obtenus par pyrolyse de biomasses, qui subissent une oxydation contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée.

Un charbon actif présente en général une surface spécifique élevée qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles : forces de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène.

Dans ce travail, nous modifions la structure chimique du charbon actif via le processus d'oxydation de l'acide nitrique. L'objectif de cette oxydation est d'améliorer la force d'adsorption en enrichissant la surface du sorbant en fonctions oxygène responsables de l'adsorption des molécules polaires.

Pour la méthode de dosage boehm et spectre de FTIR on a déterminé les fonctions des surfaces de charbon actif à différentes concentrations on titre acide-base.

### Mots clés :

Adsorption

charbon actif

Dosage de Boehm

spectre FTIR

### Abstract:

Activated carbons are solid carbonaceous materials obtained by pyrolysis of biomasses, which undergo a controlled oxidation called activation which gives them a highly developed internal porous structure.

An activated carbon generally has a high specific surface area which gives it a strong adsorbing power. Adsorption is a surface phenomenon by which molecules attach themselves to the surface of the adsorbent by weak bonds: van der Waals forces, electrostatic interactions, hydrogen bonds.

In this work, we modify the chemical structure of activated carbon via the oxidation process of nitric acid. The objective of this oxidation is to improve the force of adsorption by enriching the surface of the sorbent in oxygen functions responsible for the adsorption of polar molecules.

For the boehm plating method and FTIR spectrum, we determine the functions of the active carbon surfaces at different concentrations, developed by a base of acide.

Keywords :

Adsorption

charcoal

Boehm dosage

FTIR spectrum

## ملخص

الكربون المنشط عبارة عن مواد كربونية صلبة يتم الحصول عليها عن طريق الانحلال الحراري للكتل الحيوية ، والتي تخضع لأكسدة محكمة تسمى التنشيط والتي تمنحها بنية مسامية داخلية متطورة للغاية.

يحتوي الكربون المنشط بشكل عام على مساحة سطح عالية محددة تمنحه قوة امتصاص قوية. الامتزاز هو ظاهرة سطحية تلتصق بها الجزيئات بسطح المادة الماصة بواسطة روابط ضعيفة: قوى فان دير فال ، والتفاعلات الكهروستاتيكية ، والروابط الهيدروجينية.

في هذا العمل ، نقوم بتعديل التركيب الكيميائي للكربون المنشط عن طريق عملية أكسدة حمض النيتريك. الهدف من هذه الأكسدة هو تحسين قوة الامتزاز عن طريق إثراء سطح المادة الماصة بوظائف الأكسجين المسؤولة عن امتزاز الجزيئات القطبية.

بالنسبة لطريقة اختبار boehm وطيف FTIR ، نحدد وظائف أسطح الكربون المنشط بتركيزات مختلفة وذلك يتم بمعايرة حمض-اساس.

## الكلمات الدالة :

الامتزاز

فحم

جرعة Boehm

طيف FTIR



# **INTRODUCTION**

## **GENERAL**

# Introduction général

---

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dit microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible.(01)

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores. (3)

Les procédés de protection de l'environnement suscitent une attention particulière dans la recherche de matériau adsorbant tel que les charbons actifs. Le charbon actif est le produit final obtenu par un processus d'activation physique ou chimique, de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone

Le charbon actif comme matériau poreux, est couramment utilisé depuis des siècles, dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Les charbons actifs à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'air, la dépollution des effluents domestiques et industriels, la purification et la décoloration des produits agro- alimentaires.(2)

Parmi les différentes technologiques existantes (adsorption, oxydation avancée, filtration membranaire...) pour l'élimination des matières indésirables, l'adsorption sur charbon actif est particulièrement intéressante du fait de son efficacité constatée, de sa simplicité de mise en œuvre

Dans le cadre de l'axe de recherche "étude et applications des matériaux carbonés" développé par notre laboratoire, nous présentons dans ce travail, une étude qui consiste à oxyder, par l'acide nitrique à ébullition sous reflux, un charbon actif obtenu par activation chimique d'une houille provenant du bassin d'Abadla situé dans la région de Béchar.(01)

L'objectif de cette étude est d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif et d'étudier l'impact du traitement à ébullition sous reflux, sur la modification des propriétés physicochimiques du charbon actif en fonction de la concentration des solutions d'acide nitrique utilisées

# Introduction général

---

Notre mémoire est composé de 3 chapitres :

Le premier chapitre étude bibliographique traite d'une façon générale sur le phénomène d'adsorption et les modèles les plus couramment appliquées pour décrire cette phénomène à l'interface solide/ liquide ;et nous éludent la généralité de charbon actif et caractéristique et les fonction de surface pour cette échantillon

Le deuxième chapitre sera consacré à l'exposition des différentes étapes et les conditions de préparation des échantillons ainsi qu'à l'analyse de la surface chimique des échantillons par la spectroscopie FTIR, le dosage de Boehm

Les troisième chapitre on étudient la Résultats et discussion pour des échantillons par la spectroscopie FTIR, le dosage de Boehm

En fin, pour conclure, nous ferons la synthèse des résultats obtenus.

# CHAPITRE I

# CHAPITRE I

---

## I-1 GENERALITE DE L'ADSORPTION :

### I-1-a :INTRODUCTION :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.(1)

### I-1-b :définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. [01]

### I-1-b :type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique(physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).(1)

#### I-1-b-1 Adsorption physique :

Appelée également physisorption elle est caractérisée par une faible énergie de liaison (inférieure à 40 kJ/mol) et elle correspond à l'établissement de liaisons de type Van der Waal. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé. (1)

#### I-1-b-2 Adsorption chimique :

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. [01]

### I-3-Mécanismes d'adsorption :



# CHAPITRE I

---

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composées/adsorbant sont de deux types:

liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;

liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, trois mécanismes principaux peuvent être distingués

## **I-3-1: adsorption par liaison hydrogène :**

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives(2)

## **I-3-2 adsorption par liaison ionique :**

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions(oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption. (2)

## **I.3.3 Adsorption par les forces de Van der Waal :**

Les forces de Van der Waal sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.(2)

## **I-4:Paramètre affectant l'adsorption :**

### **I-4-1 caractéristiques de la molécule :**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support Il s'agit des paramètres suivants :

a) **solubilité** : plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique

b) **pKa** : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés es d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans

# CHAPITRE I

---

le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.(2)

**c) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée:** l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.(3)

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.(3)

## I.5. Structure de l'adsorbant :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites (Montmorillonite par exemple) ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) caractéristiques d'une très forte microporosité D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH Dans ce cas la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant(4).

Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il convient d'utiliser un adsorbant majoritairement microporeux (diamètre de pore < 2 nm) pour la plupart des applications en traitement de l'air afin d'obtenir une bonne adsorption. Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement:

La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur. D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption Du fait de l'exothermicité de la

# CHAPITRE I

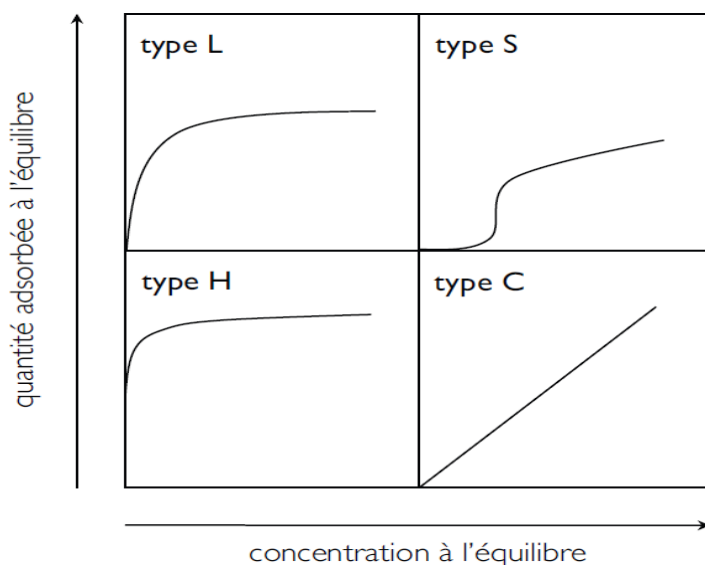
réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé[05] ]

## 1.4. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant ( $Q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ). L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz.

[06] Tandis que Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H dont les allures sont présentées à la Figure I.1. [07]

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant .



**Figure I.1. Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.**

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Frumkin,.... etc.(8)

$Q_e$  est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés,  $Q_e$  a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur

## CHAPITRE I

---

cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante [08]

$$Q_e = V.(C_0 - C)/m \quad \text{l'équation(01)}$$

Avec :

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou m mol/g),

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou m mol/L),

$C_e$  : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou m mol/L),  $V$  : volume de la solution (L),

$m$  : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modules théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emietter et Teller).

## I-6 Modélisation d'adsorption :

### I-6-a cinétique d'adsorption en solution :

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lequel nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre (1) [09], le modèle de pseudo-second ordre (2) [10] et le modèle de diffusion intra particulaire (3) [11].

L'équation du pseudo-premier ordre est :

Où  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sont les quantités d'ibuprofène adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (min) respectivement.

L'équation du pseudo second ordre est :

Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) sont les quantités d'ibuprofène adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (min) respectivement.

Le modèle de diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est formulé par :

Où  $k_p$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) est la constante de diffusion intra particule. Elle est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

### I-7:Modèle de d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été décrit par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

#### I-7-1 Modèle de Freundlich : [12]

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faible concentration car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est

contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2).

La constante  $K_f$  est égale à la valeur de  $Q_e$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que, lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé les eaux de rejet.

La représentation de  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_{qe}$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ .  $K_f$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$Q_e = K_f \cdot (C_{qe})^{1/n} \quad \text{l'équation (2).}$$

- $Q_e$  : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

- $K_f$  : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

- $n$  : constantes  $n$ , a une valeur supérieure à 1, en général comprise 2 et 10

La représentation de  $\log (Q_e)$  en fonction de  $\log (C_{eq})$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log (K_f)$ .

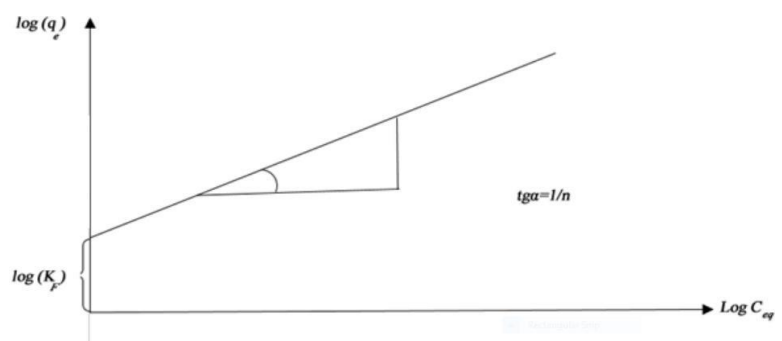


Figure I. 2. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

## I-7-2Modèle de Langmuir : [13]

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composée d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

$$Q_e = (q_{\max} b C_e) / (1 + b C_e)$$

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg / l).

$Q_e$  : quantité adsorbée du soluté par unité de masse du solide à l'équilibre (mg / g).

$Q_{\max}$  : capacité maximum d'adsorption du solide (mg / g) ou capacité maximale de sorption du solide.

$b$  : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croît avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L / g) ou (dm<sup>3</sup> / g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante:

$$C_e/Q_e = 1/Q_{\max} + b C_e/Q_{\max}$$

Le tracé de la courbe  $C_e/Q_e = f(C_e)$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_{\max}$  et  $b$ .

### **I-7-3 Modèle de Brunauer, [14] :**

Ces hauteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,

La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,

A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

**I-7-4 Modèle de Dubinin [15] :** L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel de Polanyi [16] :

### **I-8 généralité sur les charbon actif :**

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Égypte antique. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets (carbone de type sp<sup>2</sup>) . Ces feuillets sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines (ou moins) de feuillets en une structure de type papier froissé, traversée de pores allant de

quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètre Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur[17].



Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m <sup>2</sup> /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

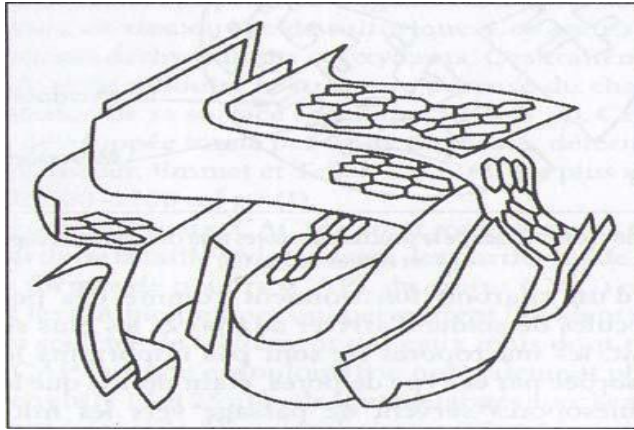
## **Tableau A.1 sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.**

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbants, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

Sur le tableau A.1 sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.

La structure interne du carbone activé est constituée d'un assemblage plus ou moins aléatoire de feuilletés élémentaires aromatiques. L'espace entre ces Feuilletés constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible Figure [03].



I- 3: Structure chimique du charbon actif, d'après Bansal et al. [49]

# CHAPITRE I

---

## **. I-9:préparation de charbon actif :**

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique.

### **I-9-1 Pyrolyse :**

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisât) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [18].

### **I-9-2Activation :**

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux .Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

. L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), alors que le carbonisât original na en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [19].

Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activant les plus couramment utilisés.

## **I-10:principale application :**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines .Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le

# CHAPITRE I

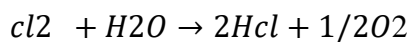
---

goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertes de Ain-Djoser, Wilaya de Batna, pour l'élimination des colorants.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...) l'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grain sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- . Un faible coût dynamique.
- . Une mise en œuvre simple
- . Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

## **I-11 production et activation du charbon active :**

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m<sup>2</sup>/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant

- . Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
  - . La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
  - . L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400°C environ.
- Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) à des

# CHAPITRE I

---

températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption. [20]

## I-12 caractéristique de charbon actif :

### I-12-1 structure du charbon actif :

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (Figure I), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un volume poreux ouvert peut être défini à partir du volume d'une substance fluide adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouchant à la surface du grain sera accessible au fluide. Ce volume poreux ouvert est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte.

Selon la classification de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les pores sont répartis en trois groupes [21]:

- (a) les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores,
- (b) les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- (c) les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores.

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les super micropores dont la largeur des pores est comprise entre 0,7 et 2 nm et les ultra micropores de largeur inférieure à 0,7 nm [21].



Figure I-4 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en  $m^2.g^{-1}$ , représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour le charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 2500  $m^2.g^{-1}$

Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante. La surface spécifique est obtenue en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET [22], à partir des mesures effectuées par d'adsorption-désorption d'azote à 77 K.

### **I-12-2 propriétés superficielle de charbon active :**

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que RCOOH où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue.

Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [23].

### **I-15 oxydation des charbon active :**

L'oxydation des charbons activés est réalisée après le processus d'activation.

Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution.

Dans le cas des oxydation en solution, le peroxyde sulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), l'acide nitrique (NO<sub>3</sub>H) ou l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont très utilisés [24].

Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, ou la transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques.

Nous avons choisi le peroxyde sulfate d'ammonium, car il oxyde la surface sans modifier la structure poreuse [24].

### **I-16 Fonctions de surface :**

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Nán moins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle.

Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant.

Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

# CHAPITRE I

---

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique.

Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions  $\pi$ - $\pi$ ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants(25).

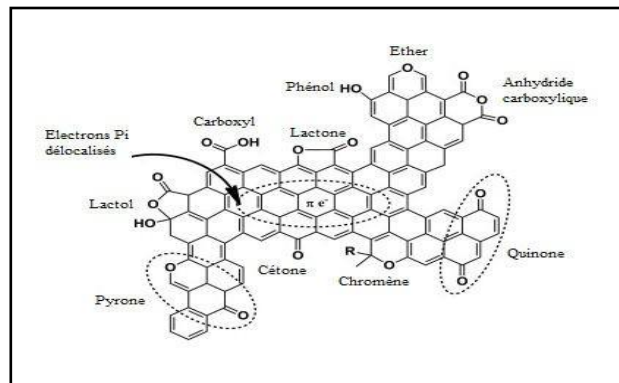


Figure I-5 : Fonctionnalités de surface d'un carbone active

## Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption.

Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs.

# CHAPITRE II



## CHAPITRE II

---

### II-1 INTRODUCTION :

Le carbone activé est l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées. Ce matériau est obtenu à partir de différents ressources riches en carbone, comme le bois, la noix de coco, la houille, le lignite ou encore la tourbe. Sa chimie de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permet de trouver des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques la Préparation des échantillon et Oxydation du charbon actif et Analyse de la surface chimique et Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm

### II-2 Charbon utilisé :

La matière première ayant servi à la préparation du charbon actif, objet de cette étude, est un charbon minéral (appelé charbon "Ménouna") provenant du bassin d'Abad la situé dans la région de Béchar. Un échantillon typique de ce charbon est représenté sur la figure 06. Ce charbon est un combustible solide résultant de la fossilisation de végétaux accumulés principalement dans les grandes forêts marécageuses de l'époque carbonifère (300 millions d'années).



**Figure 06 :** Echantillon du charbon bru utilisé

### II-3 Oxydation du charbon actif :

Nous avons fait subir au charbon actif, préparé précédemment, une oxydation à ébullition sous reflux, par des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations. L'objectif de cette opération est d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif traité et de modifier, en conséquence, ses propriétés physicochimiques de surface qui font l'objet de notre étude.

### II-4 Préparation des échantillon :

## CHAPITRE II

---

### II.4.1. Matériels :

#### Appareillages électriques :

Le matériel utilisé dans ce travail est :



-pH mètre (modèle HANNA)HI3220 ;

-Agitateur plaque chauffante (modèle RS-1) ;



## CHAPITRE II

---

-Spectrophotomètre FTIR

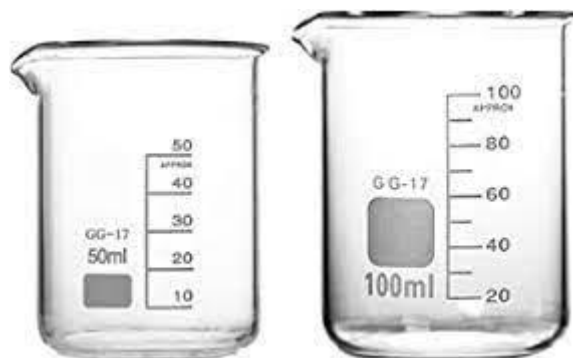


-Balance (modèle KERN) ;

## CHAPITRE II

---

### b) Les verreries



-Béchers (50,100 ml)



-Pipette (5ml) ;



-Cristalliseur ;

## CHAPITRE II

---



-Tubes à essais et support;



-Verre de montre ;



-Entonnoir ;

## CHAPITRE II

---

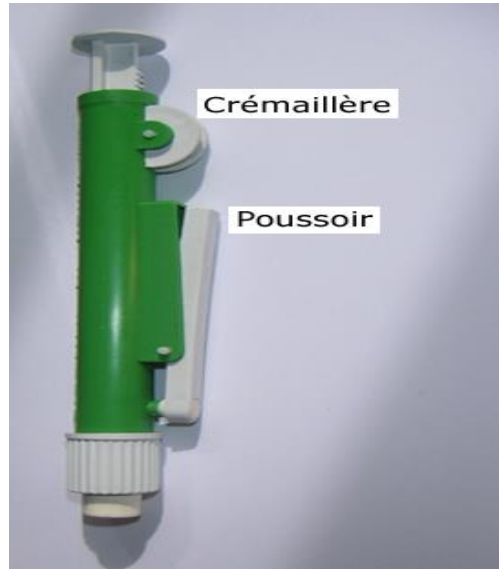
-Flacon(1L ,100ml)



c) Autres accessoires

## CHAPITRE II

---



-Pro-pipette ;



-Spatule ;



-Micropipette;



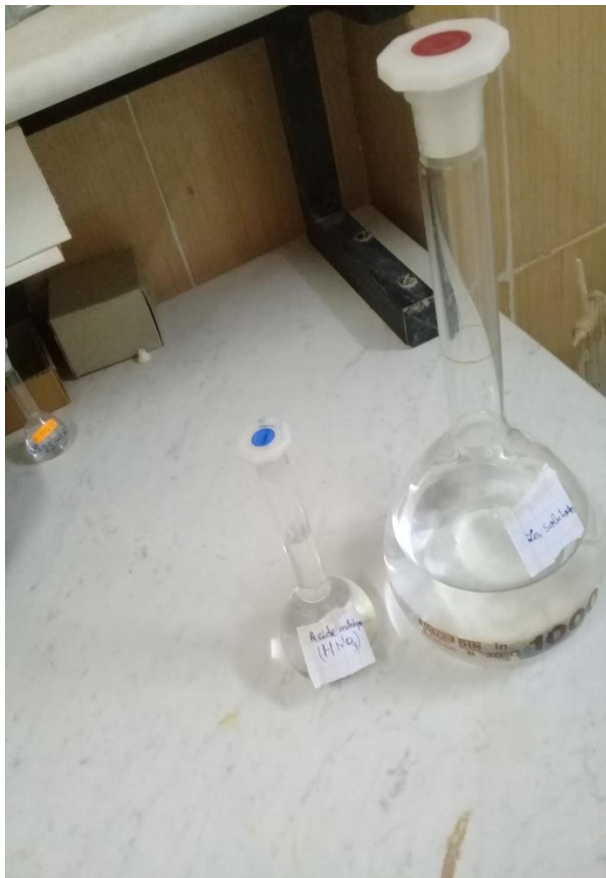
-Barreaux magnétiques;

## CHAPITRE II

---



-Indicateur coloré ;



-Fioles jaugées (100 ml et 1L) ;

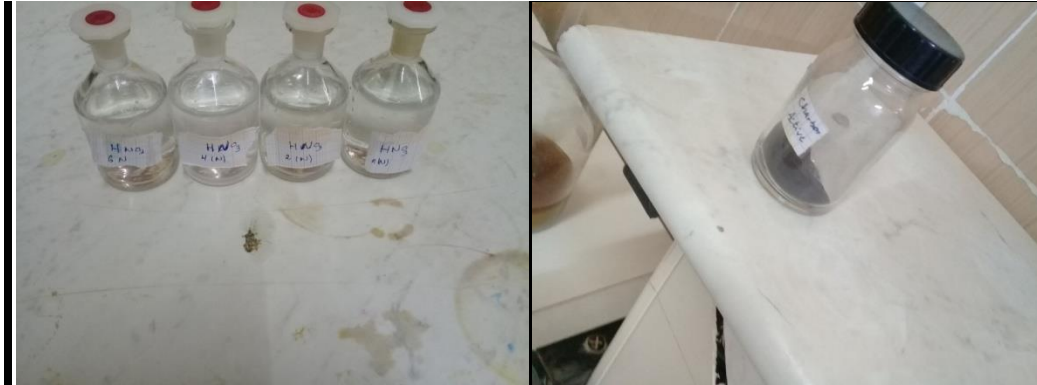
### II-4-2 Mode opératoire :



## CHAPITRE II

---

Une masse  $m$  de charbon actif, CA, est mise en suspension dans un volume,  $V$ , d'une solution d'acide nitrique à différent concentration (1N, 2N, 4N, 6N) (100 ml de solution pour 5g de charbon).

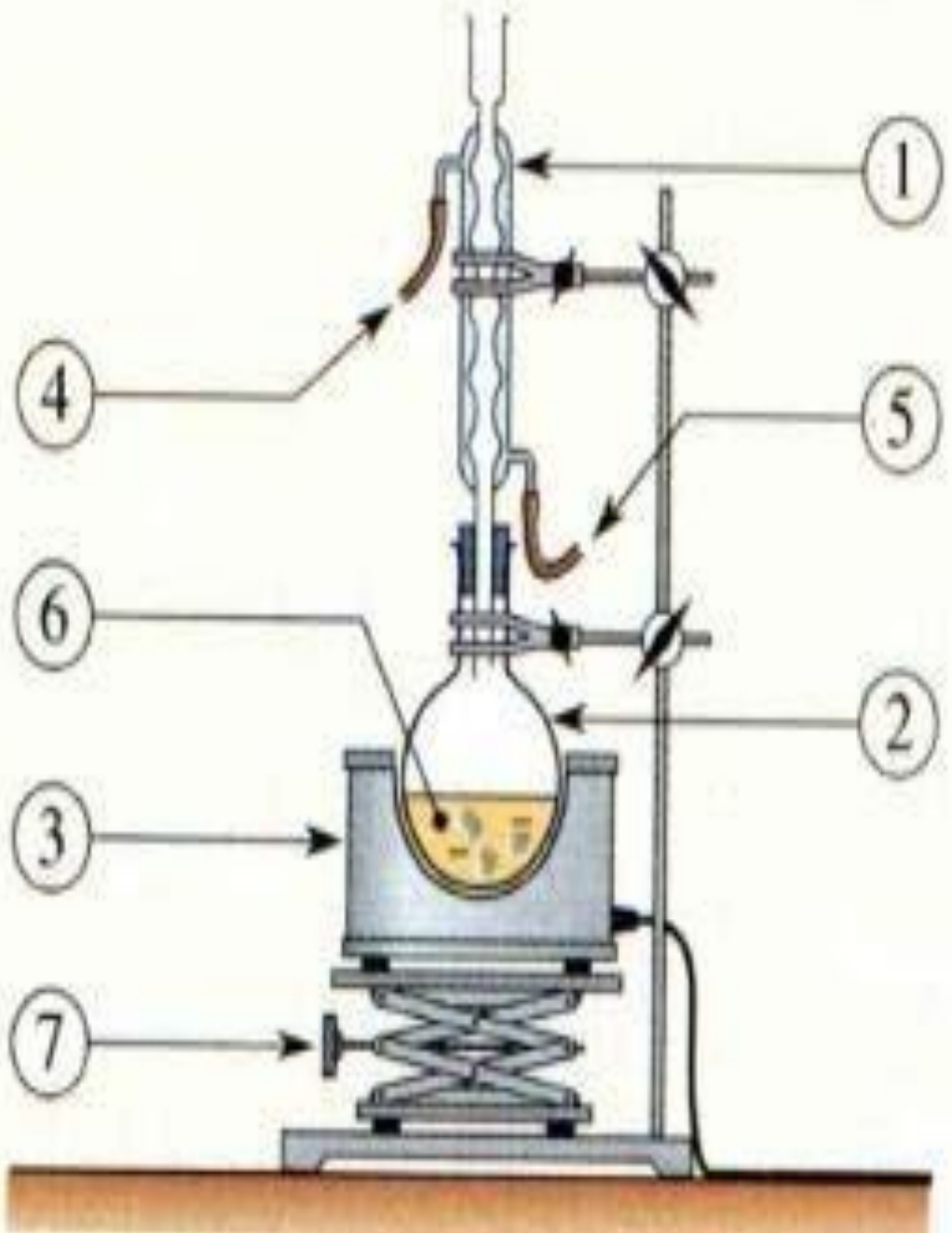


**Figure 07 : la acide nitrique à différent concentration ;figure 08 : charbon active.**

Le mélange est porté à reflux pendant trois heures afin d'introduire un maximum de fonctions de surface. A la fin de la réaction d'oxydation, l'échantillon est lavé par une eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit constant. Finalement, le charbon actif oxydé est séché à  $110^{\circ}\text{C}$  dans une étuve pendant cinq heures. C'est ainsi que nous avons préparé une série d'échantillons oxydés par des concentrations de 0N, 1N, 2N, 4N et 6N d'acide nitrique que nous avons désignés, dans la suite de cette étude, par CA 0N, CA1N, CA2N, CA4N et CA6N. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 09

## CHAPITRE II

- 1-réfrigérateur
- 2-ballon
- 3-chauffe-ballon
- 4-sortie de l'eau
- 5-arrivée de l'eau
- 6-mélange réactionnel(charbon actif + acide nitrique)
- 7-valle



**Figure 09 :** Schéma du dispositif expérimental de l'oxydation sous reflux

### II-5 Analyse de la surface chimique :

Dans cette partie, nous examinerons l'effet de la concentration des solutions d'acide nitrique sur les modifications apportées à la structure chimique superficielle des échantillons lors de l'opération d'oxydation à ébullition sous reflux. Cet examen sera mené par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), le dosage de Boehm et la Désorption à Température Programmée (DTP)

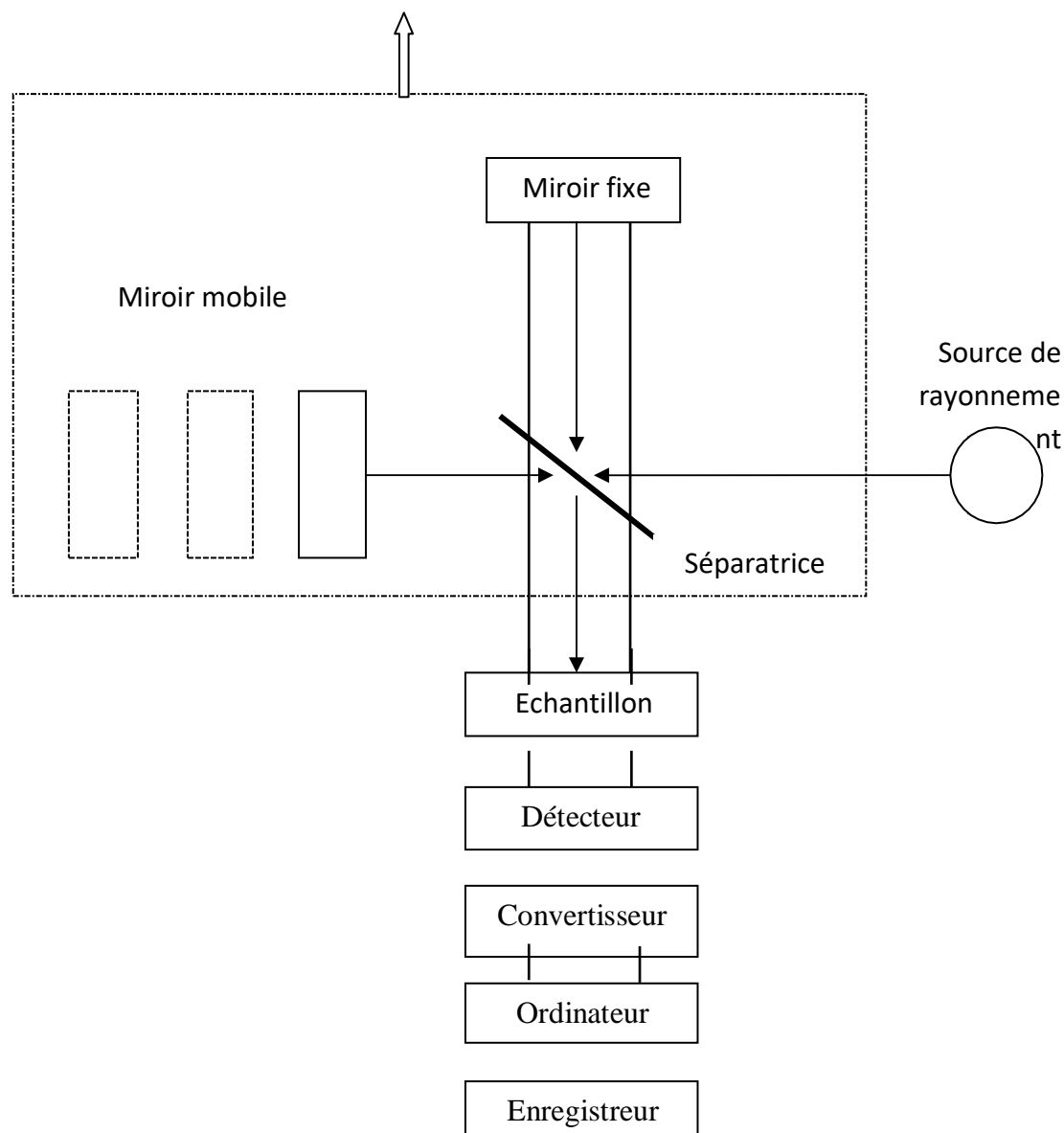
### II-5-1 Spectroscopie de FTIR :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) : (Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'une radiation lumineuse dans le domaine  $400-4500\text{ cm}^{-1}$  par le matériau à analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 11 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interfère gramme (Figure 10), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interfère gramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



**Figure 10** : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

La nature des groupements fonctionnels de surface ont été analysés par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. Les spectres infrarouge en phase solide ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge de type Matt son 5000. Le domaine des fréquences étudié est compris entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ; ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels de surface qui nous intéressent. Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr.

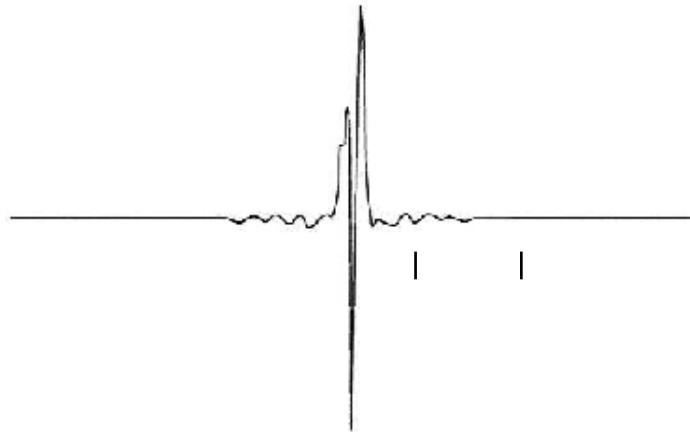
Le Principe de Transformation de Fourier (TF) se base sur le fait que chaque fonction

## CHAPITRE II

---

peut être décomposée en une somme de fonctions sinusoïdales, chaque fonction sinusoïdale étant définie par deux valeurs: sa fréquence (longueur d'ondes) et son amplitude (intensité). La Transformation de Fourier est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence et l'amplitude de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme.

En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon. A partir de là, nous revenons à la théorie générale de la spectrométrie, de l'intensité lumineuse, de la transmission, de l'absorption et de leur relation avec les éléments constitutifs d'échantillon spécifique.



**Figure 11:** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

### **II-5.2 Dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm :**

#### **II.5.2.a. principe de la méthode de Boehm :**

La méthode de Boehm permet de déterminer les principes fonctionnels acides oxygénés de la surface du matériau adsorbant tel que les acides carboxyliques, les lactones, et les phénols en utilisant des bases de force croissante tel que  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , respectivement.

#### **II-5-2.b. Préparation des solutions :**

La teneur des fonctions acides et basiques introduites, lors du traitement acide du charbon actif, a été déterminée en utilisant la méthode de dosage proposée par Boehm. Cette dernière est basée sur l'utilisation des bases suivantes :

- Une solution de  $\text{NaOH}$  (0,05 N) et (0,1 N) (hydroxyde de sodium)
- Une solution de  $\text{HCl}$  (0,05 N) et (0,1 N) (acide chlorhydrique)

## CHAPITRE II

---

- Une solution de  $\text{NaHCO}_3$ (0,1 N) (bicarbonate de sodium)
- Une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,1 N)(carbonate de sodium)

Cette solution on préparé à volume 1l(v=1l).



Figure 12 :Les solution préparé.

**Remarque importante:** Avant de commencer le dosage des différentes fonctions, il est indispensable d'étalonner les solutions de  $\text{HCl}$  (0,05 N) et de  $\text{NaOH}$

(0,05 N) qui seront utilisées pour le titrage.

- La solution de soude( $\text{NaOH}$ ) doit être étalonnée par une solution d'acide oxalique (0,05 N).
- La solution d'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ )doit être étalonnée par une solution de soude (0,05N).
- **OU BIEN**, une fois la solution de soude est étalonnée, elle peut servir d'étalant pour déterminer la concentration exacte de la solution de  $\text{HCl}$  (0,05 N).

### II-5-2-c. Mode opératoire

Nous prenons Pour chaque échantillon(0N ,1N,2N ,4Net6N) une masse de 0.5 g est mise en suspension dans 25 ml de solutions de concentration 0.1 N de  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante dans un bain thermostat à  $25\pm 1^\circ\text{C}$  pendant 48h(figure 13).



**Figure13** :schéma qui montre la agitation de échantillon avec les solution.

Il a été constaté que ce temps de traitement suffit pour obtenir des résultats de dosage reproductibles . Après 48h on filtre pour chaque solution (figure 14).



Figure 14 : schéma qui montre la filtration des solution.

## CHAPITRE II

---

Après filtration, les solutions sont en suite dosées par HCl ou NaOH de concentration 0.05N. Un témoin constitué 25 ml de solutions acide ou basique sans ajout de charbon et mis dans les mêmes conditions opératoire que les suspensions avec les charbons a été également dosé.

### **A) DOSAGE DES FONCTIONS CARBOXYLIQUES (Indicateur coloré : Méthyle Orange)**

doser la solution de  $\text{NaHCO}_3$  par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée) pour déterminer sa concentration exacte.

Prendre 5 ml de  $\text{NaHCO}_3$  comme prise d'essai. Faire 3 essais et calculer la concentration moyenne de  $\text{NaHCO}_3$ .

Dosage de la solution témoin de  $\text{NaHCO}_3$  par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée).

### **B) DOSAGE DES FONCTIONS LACTONES (Indicateur coloré : Méthyle Orange)**

doser la solution de  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$  par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée) pour déterminer sa concentration exacte.

Prendre 5 ml de  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$  comme prise d'essai. Faire 3 essais et calculer la concentration moyenne de HCl.

Dosage de la solution témoin de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée).

### **c) DOSAGE DES FONCTIONS PHENOLIQUES (Indicateur coloré : Phénolphtaléine)**

doser la solution de NaOH (solution témoin) par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée) pour déterminer sa concentration exacte.

Prendre 5 ml de NaOH comme prise d'essai. Faire 3 essais et calculer la concentration moyenne de HCl. Dosage de la solution témoin de NaOH par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée) . figure 15 doser la solution de NaOH (solution témoin) par la solution de HCl .





Figure15 : doser la solution de NaOH par la solution de HCl

### DOSAGE DES FONCTIONS BASIQUES (Indicateur coloré : Phénolphtaléine)

Doser la solution de HCl par la solution de NaOH (0,05 N, étalonnée) pour déterminer sa concentration exacte.

Prendre 5 ml de HCl comme prise d'essai. Faire 3 essais et calculer la concentration moyenne de HCl.

Dosage de la solution témoin de HCl (0,1 N) par la solution de NaOH (0,05 N, étalonnée).

### II-5 conclusion :

Les carbones activés utilisés au cours de cette étude ont été caractérisés du point de vue leur chimie de surface et de leur texture. Le charbon actif en grain est un adsorbant à la fois microporeux et méso poreux par contre, le tissu est totalement microporeux.

Les matériaux adsorbants ont été caractérisés également de point de vue leur chimie de surface. Les méthodes de titrage acido-basique (Boehm, distribution de pKa)

## CHAPITRE II

---

ainsi que la PS, l'analyse élémentaire et la permis également d'identifier et de doser les différents groupes de surface créés suite aux différents traitements.

Par contre, le traitement ultrasons du charbon actif en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à une forte oxydation surtout à 20 kHz et cela a été expliqué par le pouvoir oxydant très fort du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Enfin, la réalisation des expériences ultrasonores en présence de HCOOH concentré a permis la légère réduction de la surface du charbon actif à haute fréquence et cela pourrait être dû aux espèces réductrices générées suite à la dégradation de HCOOH sous ultrasons.

Toutefois, la réduction du carbone par la dégradation sonochimique de l'acide formique mériterait d'être explorée en présence de catalyseur métallique pour exacerber la production de gaz réducteur.

# CHAPITRE III

## CHAPITRE III

### III-1 introduction :

Pour la réalisation de notre travail, nous sommes intéressés à l'adsorption sur un charbon actif commercial et de discuter les résultats obtenus.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif.

A partir des résultats du spectrophotomètre FTIR et dosage de Boehm, on calcule la surface spécifique et les paramètres cinétiques

### III-2 spectre FTIR :

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres .

En général, cette intensité augmente avec la concentration de l'acide nitrique. Ce fait nous montre clairement que le traitement du charbon actif (CA) par les solutions d'acide nitrique sous reflux a permis d'introduire des groupements fonctionnels à la surface du charbon actif.

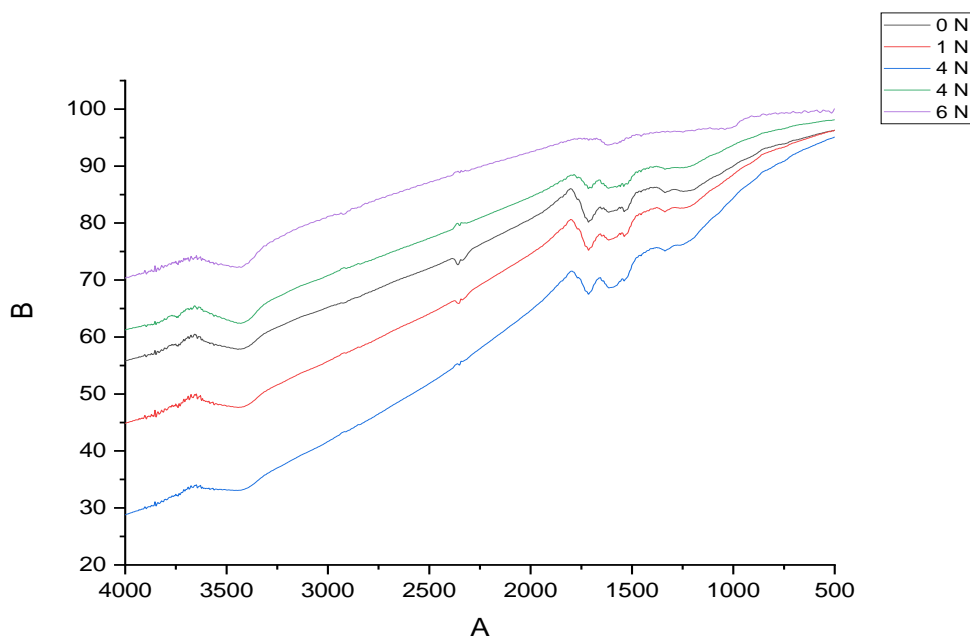


Figure 08 : Spectre FTIR des différents échantillons.

## CHAPITRE III

---

Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

- La bande à  $3440\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H, appartenant aux composés phénoliques et aux groupements carboxyliques.
- Les bandes caractéristiques à  $2854$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> [32].
- La bande à  $1723\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O des cétones, aldéhydes, des lactones ou des groupements carboxyliques [33, 34,35].

La forte augmentation dans les intensités relatives des bandes à  $1660\text{ cm}^{-1}$  et  $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , suggère que la bande à  $1723\text{ cm}^{-1}$  est principalement due à la présence des groupements acide carboxylique. La bande à  $1660\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribuée à des vibrations de déformation de la liaison O-H des groupes carboxyle et / ou à l'existence de structures carboxyles-carbonates, et les pics correspondant à  $1250\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  ont été attribués aux vibrations de la liaison C-O et aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des groupements alcooliques, phénoliques et carboxyliques.

Les bandes autour de  $1560\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ , qui deviennent de plus en plus intense lorsque la concentration de l'acide augmente, sont généralement attribuées aux vibrations de la double liaison C=O dans les groupes carbonyle conjugué avec les systèmes aromatiques [36] ou affectés aux vibrations d'élongations des noyaux aromatiques conjugués aux groupements carbonyles (C = C) .

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [37].

## Chapitre III

### III-3 dosage de Boehm :

Après le dosage des solutions nous complétons les résultats pour ce tableau suivant :

#### A) FON CARBOXYLIQUE :

##### Solution témoin

Essai	V (NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	V(HCl) (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> ) moy. = N <sub>0</sub>
1	5	17,8	
2	5	17,18	
3	5	17,14	
Moyenne	5	17,37333333	0,170258667

#### CHARBON ACTIF 0N : FON CARBOXYLIQUE

Nbre d'essai	V(NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	V <sup>HCl</sup> (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (NaHCO <sub>3</sub> )	eqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	4,8							
2	5	4,8							
3	5	4,82							
Moyenne	5	4,806666667	0,053450133	0,062272	0,008821867	0,008821867	8,821866667	0,220546667	0,441093333

#### CHARBON ACTIF 1N : FON CARBOXYLIQUE

Nbre d'essai	V(NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	V <sup>HCl</sup> (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (NaHCO <sub>3</sub> )	eqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	2,12							
2	5	2,18							
3	5	2,1							
Moyenne	5	2,15	0,023908	0,062272	0,038364	0,038364	38,364	0,9591	1,9182

## Chapitre III

### CHARBON ACTIF 2N :FON CARBOXYLIQUE

Nbre d'essai	V(NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (NaHCO <sub>3</sub> )	eqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	2,2							
2	5	1,86							
3	5	2,1							
Moyenne	5	2,053 3333 33	0,02283 3067	0,0622 72	0,039438 933	0,0394389 33	39,438933 33	0,9859 73333	1,9719 46667

### CHARBON ACTIF 4N:FON CARBOXYLIQUE

Nbre d'essai	V(NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (NaHCO <sub>3</sub> )	eqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g
1	5								
2	5								
3	5								
Moyenne	5	2,75	0,031 08	0,06 2272	0,031192	0,031 192	31,192	0,77 98	1,5 59 6

### CHARBON ACTIF 6N:FON CARBOXYLIQUE

Nbre d'essai	V(NaHCO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (NaHCO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (NaHCO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (NaHCO <sub>3</sub> )	eqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/l (NaHCO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g
1	5								
2	5								
3	5								
Moyenne	5	0,68	0,037 808	0,062 272	0,02446 4	0,0244 64	24,46 4	0,611 6	1,2232

## Chapitre III

### B) FON LACTONES :

Dosage de la solution témoin de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  par la solution de  $\text{HCl}$  (0,05 N, étalonnée)

Essai	V ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (ml)	V(HCl) (ml)	N ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) moy. = $N_0$
1	5	10,9	
2	5	10,84	
3	5	10,64	
Moyenne	5	10,79333333	0,105774667

CHARBON ACTIF 0N: FON LACTONES

Nbre d'essai	V( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (ml)	VHCl (ml)	N ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$N_0$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$(N_0 - N)$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	eqg/l ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	meqg/l ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	meq g/25 ml	meqg/g	meqg/g ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) - meqg/g ( $\text{NaHCO}_3$ )
1	5	9,18								
2	5	9,1								
3	5	9								
Moyenne	5	9,0933333	0,089114667	0,105774667	0,016666667	0,016666667	16,66	0,4165	0,833	0,391906667

CHARBON ACTIF 1N : FON LACTONES

Nbre d'essai	V( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (ml)	VHCl (ml)	N ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$N_0$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$(N_0 - N)$ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	eqg/l ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	meqg/l ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	meqg/25 ml	meqg/g	Meqg/g ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) - meqg/g ( $\text{NaHCO}_3$ )
1	5	5,42								
2	5	5,62								
3	5	5,7								
Moyenne	5	5,58	0,054684	0,105742	0,051058	0,051058	51,058	1,27645	2,5529	0,6347



## Chapitre III

### CHARBON ACTIF 2N : FON LACTONES

Nbre d'essai	V(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	eqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) - meqg/g (NaHCO <sub>3</sub> )
1	5	4,6								
2	5	4,5								
3	5	4,4								
Moyenne	5	4,5	0,0441	0,105742	0,061642	0,061642	61,642	1,54105	3,0821	-14,52163333

### CHARBONE ACTIVE 4N: FON LACTONES

Nbre d'essai	V(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	eqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) - meqg/g (NaHCO <sub>3</sub> )
1	5									
2	5									
3	5									
Moyenne	5	0,454	0,0044492	0,105742	0,1012928	0,1012928	101,2928	2,53232	5,06464	3,96864

### CHARBON ACTIF 6N : FON LACTONES

Nbre d'essai	V(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) (ml)	VHCl (ml)	N (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	N <sub>0</sub> (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	(N <sub>0</sub> - N) (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	eqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/l (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	meqg/25 ml
1	5							
2	5							
3	5							
Moyenne	5	2,7906	0,0273	0,105742	0,078442	0,078442	78,442	1,96105

## Chapitre III

### C) FON PHENOLIQUES :

Dosage de la solution témoin de NaOH par la solution de HCl (0,05 N, étalonnée)

Essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH) moy. = N <sub>0</sub>
1	5	10,76	
2	5	10,8	
3	5	10	
Moyenne	5	10,52	0,103096

### CHARBON ACTIF 0N: FON PHENOLIQUES

Nbre d'essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH)	N <sub>0</sub> (NaOH)	(N <sub>0</sub> - N) (NaOH)	eqg/l (NaOH)	meqg/l (NaOH)	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (NaOH) - meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
1	5	8,4								
2	5	8,44								
3	5	8,46								
Moyenne	5	8	0,0826	0,1	0,0204	0,0204	20,4	0,5088	1,0177	0,1847

### CHARBON ACTIF 1N: FON PHENOLIQUES

Nbre d'essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH)	N <sub>0</sub> (NaOH)	(N <sub>0</sub> - N) (NaOH)	eqg/l (NaOH)	meqg/l (NaOH)	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (NaOH) - meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
1	5	10,98								
2	5	11,08								
3	4	7,82								
Moyenne	5	11,03	0,108094	0,103096	0,004998	0,004998	4,9985	0,12495	-0,2499	-2,8028

### CHARBON ACTIF 2N : FON PHENOLIQUES

Nbre d'essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH)	N <sub>0</sub> (NaOH)	(N <sub>0</sub> - N) (NaOH)	eqg/l (NaOH)	meqg/l (NaOH)	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (NaOH) -

## Chapitre III

	(ml)			)		)				meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
1	5	9,04								
2	5	9,04								
3	5	9,18								
Moyenne	5	9,08666 6667	0,08904 9333	0,1030 96	0,01404 6667	0,0140 46667	14,0466 6667	0,3511666 67	0,7023 33333	- 2,37976 6667

### CHARBON ACTIF 4 N: FON PHENOLIQUES

Nbre d'essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH)	N <sub>0</sub> (NaOH)	(N <sub>0</sub> - N) (NaOH)	eqg/l (NaOH)	meqg/l (NaOH)	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (NaOH) - meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
1	5									
2	5									
3	5									
Moyenne	5	2,297	0,0225	0,103096	0,080596	0,080596	80,596	2,0149	4,0298	-1,03484

### CHARBON ACTIF 6N : FON PHENOLIQUES

Nbre d'essai	V <sub>NaOH</sub> (ml)	V <sub>HCl</sub> (ml)	N (NaOH)	N <sub>0</sub> (NaOH)	(N <sub>0</sub> - N) (NaOH)	eqg/l (NaOH)	meqg/l (NaOH)	meqg/25 ml	meqg/g	meqg/g (NaOH) - meqg/g (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
1	5									
2	5									
3	5									
Moyenne	5	2,523	0,02472	0,103096	0,078376	0,078376	78,376	1,9594	3,9188	1,1967

## Chapitre III

### D) FON BASIQUES :

Dosage de la solution témoin de HCl (0,1 N) par la solution de NaOH (0,05 N, étalonnée)

Essai	V <sub>HCL</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl) moy. = N <sub>0</sub>
1	5	9,4	
2	5	9,18	
3	5	8,96	
Moyenne	5	9,18	0,10098

### CHARBON ACTIF 0N : FON BASIQUES

Nbre d'essai	V <sub>HCl</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl)	N <sub>0</sub> (HCl)	(N <sub>0</sub> - N) (HCl)	eqg/l (HCl)	meqg/l (HCl)	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	7,9							
2	5	7,88							
3	5	8,18							
Moyenne	5	7,986666667	0,087853333	0,10098	0,013126667	0,013126667	13,1266667	0,328166667	0,656333333

### CHARBON ACTIF 1N : FON BASIQUES

Nbre d'essai	V <sub>HCl</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl)	N <sub>0</sub> (HCl)	(N <sub>0</sub> - N) (HCl)	eqg/l (HCl)	meqg/l (HCl)	m eq g/25 ml	meqg/g
1	5	8,78							
2	5	8,8							
3	5	8,9							
Moyenne	5	8,826666667	0,097093333	0,10098	0,003886667	0,003886667	3,886666667	0,097166667	0,194333333

## Chapitre III

### CHARBON ACTIF 4N : FON BASIQUES

Nbre d'essai	V <sub>HCl</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl)	N <sub>0</sub> (HCl)	(N <sub>0</sub> - N) (HCl)	eqg/l (HCl)	meqg/l (HCl)	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	8,64							
2	5	8,8							
3	5	8,18							
Moyenne	5	8,54	0,09394	0,10098	0,00704	0,00704	7,04	0,176	0,352

### CHARBON ACTIF 2N: FON BASIQUES

Nbre d'essai	V <sub>HCl</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl)	N <sub>0</sub> (HCl)	(N <sub>0</sub> - N) (HCl)	eqg/l (HCl)	meqg/l (HCl)	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	9							
2	5	8,82							
3	5	8,86							
Moyenne	5	8,893333333	0,097826667	0,10098	0,003153333	0,003153333	3,153333333	0,078833333	0,157666667

### CHARBON ACTIF 6N : FON BASIQUES

Nbre d'essai	V <sub>HCl</sub> (ml)	V <sub>NaOH</sub> (ml)	N (HCl)	N <sub>0</sub> (HCl)	(N <sub>0</sub> - N) (HCl)	eqg/l (HCl)	meqg/l (HCl)	meqg/25 ml	meqg/g
1	5	9,02							
2	5	9,18							
3	5	9,08							
Moyenne	5	9,093333333	0,100026667	0,10098	0,000953333	0,000953333	0,953333333	0,023833333	0,047666667

## Chapitre III

Après les tableau suivant one précédé les fonction total pour cette tableau :

Type de fonction	1N	2N	3N	4N	6N
Fonction carboxylique	0,4411	1,9182	1,9719	1,5596	1,2232
Fonction lactoniques	0,3919	0,6347	1,1002	3,5050	2,6989
Fonction phénolique	0,1895	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fonction acide totale	1,0225	2,5529	3,0721	5,0646	3,9221
Fonction basique totale	0,6563	0,1943	0,1577	0,3520	0,0477
Site totale	1,6788	2,7472	3,2298	5,4166	3,9698

Tableau 2 : Teneur des fonctions de surface des échantillons (meq/g).

nous avons rassemblé les résultats obtenus, après le dosage des différents sites acides et basiques, sur l'ensemble des échantillons.

Nous constatons que le charbon actif, CA, non traité par l'acide nitrique possède un caractère mixte, bien que la teneur en fonctions basiques est plus importante.

L'examen du spectre FTIR pour cet échantillon ne montre aucune teneur élevée en groupements fonctionnels de surface ; par conséquent, la basicité de cet échantillon, selon les travaux de Molina Sabio et Gomez Serrans [31,30], est due partiellement à l'oxygène libre des sites basiques de Lewis qui est souvent attribué aux électrons  $\pi$  des plans graphitiques.

L'oxydation du charbon actif, CA, par les différentes solutions d'acide nitrique fait augmenter considérablement la teneur en groupements acides jusqu' à 4N. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que l'acide nitrique est un oxydant fort, il peut oxydé des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène (en solution) serait un anion qui pourrait se fixer sur les carbones chargés et ceci entraîne la formation des oxydes de surface [32]. Il est intéressant de remarquer que le nombre total de groupements fonctionnels introduits lors du traitement acide est proportionnel à la concentration des solutions d'acide nitrique comme la montre. Cette linéarité permet de déterminer la teneur théorique en groupements fonctionnels de surface pour toute concentration d'acide nitrique comprise entre 0 et 4N et démine pour 6N.

Comme le montre les valeurs du tableau 2, la teneur en groupements carboxyliques et lactoniques augmente jusqu'à une concentration de 4N en acide nitrique et décroît légèrement pour des concentrations plus élevées jusqu' nulle dans phénoliques. Ce fait est en très bons accord avec le changement de l'intensité des bands correspondantes et en particulier celle à  $3440\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, à partir de cette concentration (4N), la teneur des groupes lactones augmente ; ceci peut être attribué à la condensation partielle des groupes carboxyliques et phénoliques pour former les groupes lactones [29]. En effet, lorsque la concentration de

## Chapitre III

---

l'acide nitrique augmente, les fonctions hydroxyle ( $-OH$ ) des fonctions carboxyliques et lactonique deviennent de plus en plus nombreuses et très proches l'une de l'autre et c'est ce qui facilite leur condensation.

L'oxydation du charbon actif, CA, par les différentes solutions d'acide nitrique fait augmenter considérablement la teneur en groupements acides. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que l'acide nitrique est un oxydant fort, il peut oxydé des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène (en solution) serait un anion qui pourrait se fixer sur les carbones chargés et ceci entraîne la formation des oxydes de surface [32]. Il est intéressant de remarquer que le nombre total de groupements fonctionnels introduits lors du traitement acide est proportionnel à la concentration des solutions d'acide nitrique

Dans le cas de l'échantillon oxydé par une solution de concentration 2N d'acide nitrique (CA2N), le traitement produit une diminution importante des groupements basiques ; cela est dû, probablement, à la fixation des fonctions oxygénées qui font diminuer la densité électronique des plans basaux et, en conséquence, font diminuer la basicité à la surface du charbon oxydé. Néanmoins, cette basicité augmente clairement dans le cas des échantillons traités par les solutions de concentrations 4N et 6N d'acide ; elle est liée vraisemblablement à la création de carbone aromatique après élimination du carbone amorphe à haute concentration. En effet, les spectres FTIR de ces deux échantillons montrent que le traitement acide produit une forte augmentation de l'intensité relative de la bande à  $1560-1580\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongations de la liaison  $C=C$  des noyaux aromatiques conjugués aux fonctions carbonyles.

### **Conclusion :**

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse par du charbon actif

De sorte que nous avons conclu à travers cette étude que l'oxydation du charbon actif à l'aide de solution d'acide nitrique conduit à une augmentation significative de la teneur en groupes acide, et c'est ce qui nous fait dire que l'acide nitrique est un oxydant puissant.

# **CONCLUSION GENERALE**



### CONCLUSION GENERALE :

L'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement le plus utilisée pour enlever les composés organiques en général dans l'eau.

L'étude réalisée dans ce travail concerne l'évaluation de la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Pour le caractériser, on utilise le procédé d'adsorption des deux colorants méthyle orange et phénol phtaléine

Dans ce travail, nous avons oxydé, à ébullition sous reflux, un charbon actif par différentes solutions d'acide nitrique pendant trois heures. L'objectif principal de cette oxydation est d'implanter des fonctions chimiques oxygénées à la surface des charbons traités et d'étudier, par la suite, l'impact de ce traitement acide sur les modifications physico-chimiques de surface en fonction de la concentration des solutions d'acide.

Dans un premier temps, nous avons préparé un charbon actif à partir d'un charbon brut (houille du bassin d'Abadla) carbonisé à 800°C en présence d'hydroxyde de potassium. Il en ressort que le charbon actif obtenu présente une texture poreuse très développée. En effet, les valeurs de l'aire de la surface spécifique et du volume poreux du précurseur carbonisé non activé sont pratiquement nulles alors que celles du même précurseur activé respectivement.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation de la surface chimique des différents échantillons par les techniques de la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), le dosage de Boehm

Nous avons étudiée l'influence des divers paramètres liés, au milieu réactionnel, qui permet de déterminer les meilleures conditions d'adsorption sur le biosorbants naturelle, Les résultats obtenus nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

L'adsorption du méthyle orange et phénol phtaléine lumière a donné un bon résultat pour des paramètres optimaux

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infra-Rouge nous a permis de montrer les bandes caractéristiques du déchet de thé et celle du mélange et on obtenue les fonction de surface

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

- [01] Abdallah Talidi, Thèse de Doctorat, Université Mohammed VA GDAI 2006.
- [2] BOUZIANE Nouzha ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE (2007).
- [03] [Gao et coll., 1998 ; Chiou et coll., 1979 ; Karickhoff et coll., 1979 ; Pussemier, 1978]
- [04] [Memento technique, 2017].
- [5] BOUZIANE Nouzha ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE (2007) MEMOIRE MAGISTER EN CHIMIE.
- [06] Balbuena, B. B., Lastoskie, C., Gubbina, K. E., Quirke, N. (1992). Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids. *Fundamentals of adsorption*, Kyoto.
- [07] Giles H., Smith D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- [08] Rorrer G., Huang F., Hussein M. A. (1993) Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 2170- 2178.
- [09] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) : 1-39.
- [10] Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34 (1999) 451-465.
- [11] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J Sanit Eng Div, Amer Soc Civ Eng* 89 (1963) 31-63
- [12] Özacar M., Ayhan S. I. (2005). A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 40, 565–572.
- [13] Boukraa, D. Saïah, F. (2010). *Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés*. Thèse de doctorat en chimie. Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [17] Nadia Soltys, *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, J3928 p. 5
- [18] Elena Fernandez Ibanez, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, 2002.
- [19] Stéphane Madura, Thèse de Doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine,

## Références bibliographiques

---

1999

[20] BOUZIANE Nouzha ELIMINATION DU 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE ET LE CHARBON ACTIF EN POUDRE(2007).

[21] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Masco, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure and Applied Chemistry* 57(1985) 603–619.

[22] Y.K. Ryu, K.L. Kim, C.H. Lee, *Ind. Eng. Chem.* 39(2000) 2510-2518.

[23] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers”

*Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

[24] C.Cadrot. Génie de l’environnement, les traitements de l’eau, procédés physicochimiques, cours et problèmes résolus, ellipses, (1999), pp 89- 90.

(25) C.Moreno Castilla, M.A.Ferro Garcia, J.P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla. *Langmuir* 11(1995), 4386-92

(26) R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli. *Active Carbon*. New York: Dekker, (1988).

(27) B.R. Puri. *Chemistry and Physics of Carbon*, Edited by Philip L. Walker Jr.; volume 6, chapter3.

(28) Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla.

*Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; volume 27; 4;*

227-405; Marcel Dekker, Inc.2000 ;New York, Basel. M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. J. Perez-Mendoza; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248, 116-122.

N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji; *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146, 237.

[31]M. C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, I. Fernández-Morales, 489 F. del Rey-Bueno, A. García-Rodríguez, F.J.López-Garzón; *Carbon*, 2007, 45,1777.

[32] P. Vinke, M. van der Eijk, M. Verbree, A. F. Voskamp, H. van Bekkum; *Carbon*, 1994, 32, 675.

[33] B. K. Pradhan, N. K. Sandle; *Carbon*, 1999, 37, 1323-1332.

## Références bibliographiques

---

[34] J. Zawadzki, in: P. A. Thrower (Ed.); Chemistry and Physics of Carbon, vol. 21, 479 Dekker, New York, 1989, p. 147- 480.

[35] A. Dandekar, R. T. K. Baker, M. A. Vannice; Carbon, 1998, 36, 1821- 485.

[36] J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, M.A. Ferro-Garcia; Colloid Interface Science, 1997, vol. 1.

[37] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Le Cloirec; Environ. Sci. Technol, 2005, 39, 4249- 4257